農業氣象、空氣污染與酸雨對農業生產影響及因應措施
研討會論文專輯　33-40,　1996

台灣地區光化學煙霧污染及其影響

孫岩章　詹婷婷
國立台灣大學植物病蟲害學系環境病害研究室

內　容

摘要……………………………………………………………………………… 34
英文摘要………………………………………………………………………… 35
前言……………………………………………………………………………… 35
材料與方法……………………………………………………………………… 36
結果……………………………………………………………………………… 37
討論……………………………………………………………………………… 38
引用文獻………………………………………………………………………… 38

台灣地區光化學煙霧污染及其影響

孫岩章　詹婷婷

國立台灣大學植物病蟲害學系環境病害研究室

摘　要

過去五年來光化學煙霧導致的空氣污染已被證實會造成植物出現病徵，而在本省此一問題已出現在台北、台中、高雄、嘉義等四個都會地區。其中危害植物之主要污染物爲臭氧、過氧硝酸乙醯酯(peroxyacetyl nitrate, 簡稱PAN)及過氧硝酸丙醯酯(peroxypropionyl nitrate, 簡稱PPN)等三種。有關臭氧之病徵已可見於煙草、葉用甘薯、菠菜、番茄、白菜等，其造成病徵之臨界劑量爲40-60 ppb。PAN與PPN之病徵則可見於劍葉萵苣、圓葉萵苣、龍葵、小米菊、菠菜、蒸菜、野生菸草、矮牽牛、芫荽、九層塔等，其造成病徵之臨界劑量爲4-6 ppb。PPN以往之研究較少，經利用氣相層析儀配合電子捕捉檢知器測定之結果發現在台北市重度污染的日子方可檢測到PPN之存在，在1994-1995年中濃度最高爲1995年1月21日檢測到之1.5 ppb。調查PPN與PAN間濃度之關係可得一迴歸公式Y(PPN/ppb)＝0.093X(PAN/ppb)－0.12。在溫室之連續攪拌燻氣箱(Continuously stirred tank reactor)中以人造PPN處理劍葉萵苣、龍葵、小米菊、雙福種番茄之結果發現2-3 ppb已足以對敏感品種造成危害。PPN造成的病徵與PAN者卻無法相區分，但PPN之毒性約爲PAN之二倍以上，由於大氣中PPN與PAN同時存在，故要區分植物之受害是否爲單一因子所引起實非常困難。在研究方法方面目前PAN與PPN已可在實驗室中自行合成製造，而監測濃度之校正亦已可用Sun & Su之產氣機配合氮氧化物分析儀進行之。目前有關PAN、PPN與臭氧間是否具協力或交感效應等仍需在未來加以研究之。

關鍵詞：光化學煙霧，臭氧，過氧硝酸乙醯酯，過氧硝酸丙醯酯。

Photochemical Pollutants in Taiwan and Their Effects on Vegetation

En-Jang Sun and Ting-Ting Chan (Environmental Impacts Research Lab., Department of Plant Pathology and Entomology, National Taiwan University)

ABSTRACT: During the past five years, photochemical smog problems were found to cause many injury symptoms on vegetation in Taipei, Taichung, Kaohsiung, and Chiayi urban areas. The major pollutants include ozone, peroxyacetyl nitrate (PAN) and peroxypropionyl nitrate (PPN). Ozone-type symptoms had been found on tobacco, leafy sweet potato, spinach, peanut, tomato, and Chinese cabbage. The threshold concentrations were 40-60 ppb. PAN- and PPN-type symptoms had been found on Sword-leaf lettuce, Round-leaf lettuce, black nightshade, quickweed (*Galinsoga parviflora*), spinach, Swiss chard, *Nicotiana excelsior,* petunia, Chinese parsley, and sweet basil. The threshold concentrations were 4-6 ppb. PPN was not studied enough in the past. It was found to exist in urban atmosphere only on heavily smoggy days in Taipei basin area. The measuring method is similar to that for determining peroxyacetyl nitrare. The highest concentrations measured in the period from July 1994 to June 1995 was 1.5 ppb (V/V) occurring on January 21, 1995. There is a linear relationship between PPN and PAN as Y(PPN/ppb)＝0.093X(PAN/ppb)－0.12, based on real measurement data. Exposure of Sword-leaf lettuce, black nightshade, quickweed and Double-fortune tomato to man-made PPN in continuously stirred tank reactor (CSTR)in greenhouse, showed that 2-3 ppb is phytotoxic for the sensitive species. The PPN-induced symptoms were indistinguishable from those caused by PAN. The gas-phase calibration is also feasible by using Sun & Su's gas generator and a nitrogen oxides analyzer. The interaction among PAN, PPN and ozone is still necessary to be investigated in the future.

Key words: Photochemical smog, ozone, peroxyacetyl nitrate, peroxypropionyl nitrate.

前　言

光化學煙霧(Photochemical smog)是當今許多國家空氣污染中最大的問題，因爲其中所含的臭氧和過氧硝酸醯酯類(Peroxyacyl nitrate, 簡稱PANs)皆對人體及植物有害(孫，1993; 孫，1995; Altshuller, 1983; Altshuller, 1993; Roberts, 1990)。在台灣，PANs中的過氧硝酸乙醯酯(Peroxyacetyl nitrate, 簡稱PAN)及過氧硝酸丙醯酯(Peroxypropionyl nitrate, 簡稱PPN)已於1989年被發現在萵苣上造成典型可見病徵(孫，1993; Sun, 1994)，而大氣中之PAN及PPN之濃度則於1992年6月起開始被監測到(孫，1993; 黃，1993; 詹，1995; Sun & Huang, 1995)。

至於有關臭氧爲害植物之研究最早應是在1960年代末期，因爲那時候在部份地區之菸葉上曾出現了一類似臭氧造成的細點斑(宋等，1973; 萬，1968)，此種斑點與美國在1959年證實爲臭氧所引起的斑點(Heggestad & Middleton, 1959; Heggestad, 1991)相同，因而引起台灣省菸葉試驗所之注意。隨後台灣省菸葉試驗所乃特別邀請了兩位從美國馬里蘭州(Maryland)之專家，Dr. O. E. Street 及Dr. H. A. Menser，前來台中地區進行研究，以期證實其眞正之病因。因那時有關臭氧濃度之直接監測仍乏人進行，故彼等係以在美國選育出之Bel-W3菸草做爲臭氧之指標植物(Heggestad, 1991)，分別試種於經活性炭過濾之塑膠箱(PE chamber)與未經活性炭過濾之塑膠箱，結果發現後者之植株出現了前者所無之斑點，故證實此些叫做氣候斑(weather fleck)之斑點確實係與空氣污染有關(宋等，1973)。另外在田間利用Bel-W3指標植物之驗證亦肯定此一假說，其結果已發表於Tobacco Science(Street *et al.,* 1971)，以上證實台灣地區早在1968年即已有臭氧污染的問題。其年代約比台灣地區第一個環保機構成立之年代(1982)早了14年。

但因有部份學者一直認爲濾過性病毒與缺磷等亦是造成菸葉出現氣候斑的重要因子(吳，1975；吳，1976)，且其重要性比臭氧大，再加上那時台灣地區主要之菸草品種萬

國士(Vam-Hicks) 等受害並不嚴重，故有關臭氧空氣污染之研究計畫漸告中斷，直到1992年11月方再證實台北地區之臭氧在某些時日確實可達致害濃度(孫及蔡，1993)。惟病徵類型與PAN者完全不同，受害植物種類亦有極大差異，例如一種葉用甘藷及菠菜中某些品種便是較常在田間看到臭氧型病徵的品種(Sun, 1994)。但隨後的驗證發現臭氧之濃度若高至100 ppb以上則包括菸草、番茄及花生等亦皆可能出現病徵。目前總計田間之受害者有煙草、葉用甘薯、菠菜、落花生、番茄、白菜等，其造成病徵之臨界劑量爲40-60 ppb(詹，1995; Sun & Tsai, 1994)。在PAN與PPN方面，目前總計之受害者爲劍葉萵苣、圓葉萵苣、龍葵、小米菊、菠菜、菾菜、野生煙草、矮牽牛、芫荽、九層塔等，其造成病徵之臨界劑量爲4-6 ppb(詹，1995; Sun & Huang, 1995)。

在PAN之空氣品質方面，由於目前台灣地區只有一個屬於台大植病系之氣相層析儀在台北市進行監測，故其監測資料可謂彌足珍貴。該監測站自1992年6月設妥以來，共已監測了兩年，成果已發表者有孫(1993)，黃(1993)，Sun & Tsai(1994)及Sun & Huang(1995)等。綜合分析此些PAN濃度可發現在屬於重度煙霧污染的白天正午時分，台北地區之PAN多在4~5 ppb以上，而最高可達27 ppb，由於4~5 ppb是目前台灣地區敏感品種受害所需之最低臨界劑量(黃，1993; 詹，1995; Sun & Huang, 1995)，故只要所測之PAN小時平均值超過4~5 ppb，翌日即多可見到PAN型病徵。而這種重度污染的日數似隨著季節而有增減，一般在冬季或雨季，每月之重度污染日數約爲0～3日，但在春季日數便告增加，至夏季則重度污染之日數更多，但高峰濃度值卻有下降之趨勢(黃，1993; Sun & Huang, 1995; Sun & Tsai, 1994)。其原因相信是與PAN不耐高溫，且高溫有利於臭氧之生成，不利於PAN之累積有關(Peake & Sandhu, 1983)。

台灣受光化學煙霧爲害的區域面積，經由田間調查發現可廣達兩千平方公里以上，其中包括台北盆地約五百平方公里，台中盆地含台中、彰化與南投在內約四百平方公里，高雄、屏東與台南等都會區一千兩百平方公里(孫，1993)，以及嘉義地區。在上述地區，敏感植物如龍葵、萵苣均可出現葉部受PANs爲害的病徵，包括葉下表面之亮銅斑(Bronzing)、銀白斑(Silvering)及亮光斑(Glazing)。

在PANs中，究竟PAN與PPN二者之關係爲何是一個甚值得探討的問題，尤其一般認爲PPN的濃度雖較PAN爲低，但對植物的毒性卻比PAN高出數倍(Altshuller, 1993)，因此以往在國外PANs發生的地區即有學者針對二者之濃度加以比較，例如Singh即在加州比較得知一般PPN約爲PAN濃度之3-14%，平均約爲8%(Singh, 1987; Singh & Salas, 1989)，而且得知在都會地區PPN/PAN之值高於非都會地區者(Singh & Salas, 1989)。另外Grosjean & Bytnerowicz (1993)則歸納加州洛杉磯東北方35公里之800m山上監測所得資料認爲PPN/PAN之值在1989年爲0.28、1990年爲0.18、1991年爲0.19，但在1989年PAN最大值爲5.1 ppb，1990年爲4.3 ppb。而在加拿大Ontario，Shepson *et al.* (1992)亦證明PPN濃度約爲PAN之8-11%。

PPN之濃度在郊區一般較低，如Grosjean & Williams(1992) 在1989-1990監測洛杉磯東方20公里與東南東90公里之PPN濃度，發現PPN最大值分別爲0.73 ppb 及0.42 ppb。

由於本省地區有關PPN之濃度以往較缺乏完整之資料，故本研究即針對台北地區之PPN加以監測，並且以人工合成之方式製備PPN，配合產氣機及熏氣箱使用對植物進行人工熏氣，以了解PPN之生成，比較兩污染物之相關分析，以供未來建立PPN預測模式之參考。

材料與方法

1. 大氣中過氧硝酸丙醯酯(PPN)濃度之測定

大氣中PPN之測定係利用氣相層析儀

(Gas chromatograph, 簡稱GC)配合電子捕捉檢知器(Electron capture detector, 簡稱ECD)加以分析、測量(孫，1993; Katz, 1977; Singh, 1987)。本研究所採用的GC機型爲Varian 3400型，搭配Ni63型之ECD，而層析柱(Column)爲長100cm，內徑1/8 inch之鐵弗龍管，載運氣體(Carrier gas)爲高純度氮氣(N_2)，層析時N_2流量保持在40 ml/min，因PPN易受熱分解，故注射器溫度、層析柱溫度及ECD溫度皆設定在32℃，以避免樣品於分析過程中分解。在低雲量、低風速的日子，由上午10時開始至下午2時，每15分鐘以玻璃針筒採樣一次，每次對大氣抽取2 ml之空氣後直接打入GC，由積分儀顯示ECD所得訊號面積計算出PPN之濃度，一般PPN的滯留時間爲1.9分鐘。

2. PPN人工合成與校正

PPN的人工製造係參考Gaffney *et al.* (1984)之方法，首先由丙酸加入硫酸及過氧化氫反應成過氧丙酸，再由過氧丙酸溶入正十三烷(n-tridecane)，再加入硝酸硝化而生成溶於n- tridecane之PPN。目前PPN測定值之校正採用氮氧化物分析儀校正法(Joos & Landolt, 1986)，其主要原理係利用該儀器中之觸媒轉化器，在325℃下將PPN(亦可能包括NO_2或其他有機氮化物)轉換成一氧化氮，然後利用臭氧與一氧化氮反應放光原理，測知一氧化氮含量，再算出PPN之含量。

3. PPN人工熏氣試驗

熏氣設備係利用設於台灣大學玻璃溫室內之連續攪拌熏氣箱(Continuously stirred tank reactors, CSTRs)，其形狀爲圓柱型，直徑120 cm，高度180 cm，以透明至壓力材質包被，造成負壓，將外界空氣經活性碳過濾後抽入熏氣箱內，以維持CSTRs中氣體濃度之穩定，其詳細構造可參考SUN(1990)之報告。PPN氣體的產生係以液態PPN溶液經過Sun and Su(1985)設計之定量揮發產氣機，於CSTR箱外產製PPN氣體，再以送氣機送入箱內，然後每15分鐘抽取箱內接近植物等高之空氣2 ml，打入GC-ECD加以分析、測定其實際處理濃度。所用植物爲對光化學煙霧敏感的指標植物，包括劍葉萵苣(*Lactuca sativa* L. cv. Sword Leaf)、雙福番茄(*Lycopersicon esculentum* Mill cv. Double Fortune F1 hybrid)、龍葵(*Solanum nigrum* L.)和小米菊(*Galinsoga parviflora* Canv.)，皆種入直徑18 cm之花盆中，土壤成分爲土、根基旺人工栽培介質和沙以3：3：1之比例混合，並添加台肥二號有機質肥料每盆30 g作爲基肥，其成分爲有機質60.0%，全氮4.0%，全磷酐4.0%及全氧化鉀4.0%。熏氣時間一般選擇在晴天日子進行，CSTR中溫度維持在25- 34℃之範圍，相對濕度爲60-85%之間，植物所接受的光照則在10,000 Lux以上。實驗完成後，即將植物移入溫室中，繼續觀察其病徵反應情形。

4. 大氣中PAN與PPN之相關分析

有鑑於高污染日子同時有PAN與PPN之存在，因此爲充分掌握PPN之污染情形，乃同時監測PAN之濃度再分析大氣中PAN與PPN兩者濃度之關係。本研究中係選發生重度光化學污染之日子，測得PAN與PPN兩者之濃度，再求取兩者間相關係數及迴歸方程式。

結　　果

1. 大氣中PPN濃度之監測

本研究經多次嘗試，目前已能以人工方法合成PPN，因此，配合Sun & Su(1985)之熏氣設備，已能製出PPN氣體，並利用NOx分析儀校正GC-ECD之測值。此些技術之建立已讓吾人可以順利測知大氣中PPN之濃度及熏氣試驗中PPN之實際濃度。經過長達一年在台北地區之監測，發現台北盆地在日照強烈、天氣晴朗、無風或微風的天候下，大氣中即可監測到PAN，但只有在高污染日才可檢測到PPN。在過去一年中發現只有3日有顯著PPN 之出現，即分別爲

1994年6月24日、8月27日及1995年1月21日。在這三次紀錄之中最高濃度爲1995年1月21日之1.5 ppb。

2. PPN人工薰氣結果

四種植物包括劍葉萵苣、雙福番茄、龍葵和小米菊，在CSTR內經由人工PPN薰氣之處理，包括：3 ppb×3小時、10 ppb×2小時、及30 ppb×3小時，結困發現在3 ppb處理下，即可出現明顯可見病徵，造成葉部受害。

敏感性的植物如小米菊和龍葵，在薰氣處理開始後過約一小時，即可在葉下表面出現水浸狀的病徵，數小時至翌日，病徵立刻轉爲壞疽，顯現出亮銅或亮光性病斑，再過數日部份葉片開始萎黃，且有植株生長遲滯的現象。

3. 大氣中PAN與PPN之相關分析

有鑑於高污染日子會有PPN的累積出現，乃以1994年6月24日與1995年1月21日共18筆資料分析PAN濃度與PPN濃度的迴歸方程式，得到結果爲：Y(PPN)=0.093X(PAN)－0.12，而相關係數則大於0.99，顯示PAN濃度與PPN濃度間具有高度正相關性存在。

討　論

由台北地區PPN之監測資料可知，當大氣出現PPN之時，光化學煙霧的污染已達到相當嚴重之程度，在本年中可檢出PPN之日子爲1994年6月24日、8月27日及1995年1月21日，其紀錄之最高濃度爲1月21日之1.5 ppb，且出現於中午時分。

由1994-95之監測資料發現PPN與PAN之關係爲(PPN)=0.093(PAN)-0.12。此顯示一般PPN濃度約爲PAN的9%，此一比值與美國加州所得知8%(Singh, 1987; Singh & Salas, 1989)極爲接近，而較洛杉磯東北方山區之18-19%比值爲低。但與加拿大Ontario之8-11%極接近。因而吾人似可得知台北之大氣污染中PPN/PAN之關係似與美國及加拿大者極爲相同。

至於1994-1995之最大值1.5 ppb雖較美國洛杉磯東北方山區之4.3-5.1 ppb爲低，但孫在1993年2月(孫，1993)曾測出有1.9ppb之PPN，因此吾人相信台北之PPN在其他年份可能有更高之監測值。

進一步於溫室利用CSTRs對此四種植物劍葉萵苣、雙福番茄、龍葵和小米菊，進行人工模擬薰氣試驗，發現植物對PPN的敏感度大小爲：小米菊>龍葵>劍葉萵苣>雙福番茄，可出現病徵之最低劑量爲3 ppb處理三小時。研究期間亦曾將此些植物進行PAN人工薰氣，結果發現PAN與PPN對植物造成的病徵並無區別，二者皆爲葉背亮銅斑、亮光斑或銀白斑。唯人工薰氣可出現病徵最低劑量在PAN爲4-6 ppb處理三小時，因此PPN之毒性約爲PAN之二倍以上。

一般發生光化學煙霧時，主要污染物除臭氧外，在PANs方面係以PAN爲主，但仍可能有PPN之發生，因此兩者或三者並存對植物的影響是否爲協力作用(Synergism)，導致植物之病徵加重，或爲拮抗作用(Antagonism)，因而病徵減輕，還是互不影響，是爲另一值得探討的課題。

引用文獻

宋繼修、陳輝煌、吳壬癸 1973 污染空氣與氣候斑發生之關係。台灣菸酒公賣局菸業試驗所研究彙報。2:38-41。

吳壬癸 1975 空氣污染物對菸草斑點病發生之影響研究。台灣菸酒公賣局菸業試驗所研究彙報。4:42-67。

吳壬癸 1976 空氣污染物與菸草脈綠嵌紋病壞疽斑發生關係之研究。台灣菸酒公賣局菸業試驗所研究彙報。5:62-70。

孫岩章 1993 台灣地區過氧硝酸乙醯酯污染物對萵苣之影響。植物病理學會刊 2: 33-42。

孫岩章 1994 環境污染與公害鑑定。科技圖書公司。297pp。

孫岩章、蔡孟君 1993 臭氧污染對植物之影響。農業環境品質整體規劃研討會論文專集。pp.73-89。

黃明輝 1993 台北地區過氧硝酸乙醯酯對植物爲害之研究。國立台灣大學植物病蟲害學研究所碩士論文。114pp。

詹婷婷 1995 台灣地區光化學煙霧之生物監測。國立台灣大學植物病蟲害學研究所碩士論文。87pp。

萬雄 1968 污染空氣與菸草斑點病。菸酒業務 11(4):11-25。

Altshuller, A. P. 1983. Measurements of the products of atmospheric photochemical reactions in laboratory studies and in ambient air relationships between ozone and other products. Atmosph. Environ. 17:2383-2427.

Altshuller, A. P. 1993. PANs in the atmosphere. J. Air Waste Manage. Assoc. 43: 1221-1230.

Gaffney, J. S., R. Fajer and G. I. Senum. 1984. An improved procedure for high purity gaseous peroxyacyl nitrate production: Use of heavy lipid solvents. Atmosph. Environ. 18: 215-218.

Grosjean, D. and A. Bytnerowicz. 1993. Nitrogenous air pollutants at a southern California mountain forest smog receptor site. Atmosph. Environ. 27A:483-492.

Grosjean, D. and E. L. Williams II. 1992. Photochemical pollution at two southern California smog receptor sites. J. Air. Waste. Manage. Assoc. 42:805-809.

Heggestad, H. E. and J. T. Middleton. 1959. Ozone in high concentrations as a cause of tobacco leaf injury. Science 129:208-210.

Heggestad, H. E. 1991. Origin of Bel-W3, Bel-C and Bel-B tobacco varieties and their use as indicators of ozone. Environ. Pollut. 74:264-292.

Joos, L. F. and W. F. Landolt. 1986. Calibration of peroxyacetyl nitrate measurements with an NOx analyzer. Environ. Sci. Technol. 20:1269-1273.

Katz, M. 1977. Methods of Air Sampling and Analysis. 2nd ed. Amer. Publ. Health Assoc. 984pp.

Peake, E. and H. S. Sandhu. 1983. The formation of ozone and peroxyacetyl nitrate (PAN) in the urban atmospheres of Alberta. Can. J. Chem. 61:927-935.

Roberts, J. M. 1990. The atmospheric chemistry of organic nitrates. Atmosph. Environ. 24A: 243-287.

Shepson, P. B., D. R. Hastie, K. W. So, H. I. Schiff and P. Wong. 1992. Relationships between PAN, PPN and O_3 at urban and rural sites in Ontario. Atmosph. Environ. 26A:1259-1270.

Singh, H. B. 1987. Reactive nitrogen in the troposphere. Environ. Sci. Technol. 21: 320-327.

Singh, H. B. and L. J. Salas. 1989. Measurements of peroxyacetyl nitrate (PAN) and peroxypropionyl nitrate (PPN) at selected urban, rural and remote sites. Atmosph. Environ. 24:231-238.

Street, O. E., C. H. Sung, H. Y. Wu and H. A. Menser, Jr. 1971. Studies on weather fleck of tobacco in Taiwan. Tobacco Science 15:128-131.

Sun, E. J. 1990. Sorption of three major air pollutants by bean plants. J. Environ. Prot. Soc. R.O.C. 13:39-50.

Sun, E. J. 1994. Ozone injury to leafy sweet potato and spinach in northern Taiwan. Bot. Bull. Acad. Sinica 35:165-170.

Sun, E. J. 1994. Air pollution injuries to vegetation in Taiwan. Plant Dis. 78:436-440.

Sun, E. J. and M. H. Huang. 1995. Detection of

peroxyacetyl nitrate at phytotoxic level and its effects on vegetation in Taiwan. Atmosph. Environ. 29:2899-2904.

Sun, E. J. and H. J. Su. 1985. Fluoride injury to rice plants caused by air pollution emitted from ceramic and brick factories. Environ. Pollut. 37A:335-342.

Sun, E. J. and M. C. Tsai. 1994. Photochemical smog in Taiwan and its effects on vegetation. Pages 145-152 in Proc. 7th IUAPPA Regional Conf. Air Pollut. Waste Issues, Nov. 2-4, 1994, Taipei, Taiwan, Vol.3